

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-168598

(43)公開日 平成10年(1998)6月23日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 2 5 D 11/04	3 0 2	C 2 5 D 11/04	3 0 2
	1 0 1		1 0 1 H
11/18	3 1 3	11/18	3 1 3
// A 6 1 L 2/16		A 6 1 L 2/16	Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平8-328383	(71)出願人	000176707 三菱アルミニウム株式会社 東京都港区芝2丁目3番3号
(22)出願日	平成8年(1996)12月9日	(72)発明者	山口 恵太郎 静岡県裾野市平松85 三菱アルミニウム株式会社技術開発センター内
		(72)発明者	谷川 久男 静岡県裾野市平松85 三菱アルミニウム株式会社技術開発センター内
		(74)代理人	弁理士 富田 和夫 (外1名)

(54)【発明の名称】 抗菌性に優れたアルマイト材およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 抗菌性に優れたアルマイト材およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 (1)クラックを有する厚さ:31~120 μ mの陽極酸化皮膜の多孔質層の空孔およびクラックに抗菌剤を含浸させたアルマイト材。(2)陽極酸化処理液:15~25%の硫酸水溶液、液温:1~10℃、電圧:21~130V、電流密度:2.1~8A/dm²の条件でアルミニウムまたはアルミニウム合金材を陽極酸化処理して多孔質層を有する厚さ:31~120 μ mの陽極酸化皮膜を形成し、この陽極酸化皮膜を有するアルミニウムまたはアルミニウム合金材を大気雰囲気中、温度:100~250℃、5~20分保持の条件でベーキング処理し、その後、ただちに空冷して陽極酸化皮膜にクラックを形成し、ついで陽極酸化皮膜の多孔質層の空孔およびクラックに抗菌剤を含浸させる方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 クラックを有する厚さ：31～120 μ mの陽極酸化皮膜の多孔質層の空孔およびクラックに抗菌剤を含浸させてなることを特徴とする抗菌性に優れたアルマイト材。

【請求項2】 アルミニウムまたはアルミニウム合金材を陽極酸化処理して多孔質層を有する厚さ：31～120 μ mの陽極酸化皮膜を形成し、この陽極酸化皮膜を有するアルミニウムまたはアルミニウム合金材を大気雰囲気中、温度：100～250℃、5～20分保持の条件でベーキング処理を行うことにより陽極酸化皮膜の多孔質層の空孔に含まれる陽極酸化処理液を除去し、その後、ただちに空冷して陽極酸化皮膜にクラックを形成し、ついで陽極酸化皮膜の多孔質層の空孔およびクラックに抗菌剤を含浸させることを特徴とする抗菌性に優れたアルマイト材の製造方法。

【請求項3】 前記アルミニウムまたはアルミニウム合金材の陽極酸化処理は、陽極酸化処理液：15～25%の硫酸水溶液、液温：1～10℃、電圧：21～130V、電流密度：2.1～8A/dm²の条件で行われることを特徴とする請求項2記載の抗菌性に優れたアルマイト材の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】この発明は、抗菌性に優れたアルマイト材およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、軽量性や外観の面からアルミニウムまたはアルミニウム合金材が病院の壁材や電気製品の外筐などに使用されている。これらアルミニウムまたはアルミニウム合金材は、耐食性を高めるために陽極酸化処理を行ってアルミニウムまたはアルミニウム合金材の表面に多孔質層を有する陽極酸化皮膜を形成し、ついで封孔処理を行って多孔質層の空孔の封孔を行っている。

【0003】この従来の陽極酸化処理で使用する陽極酸化処理液として、10～20%硫酸水溶液、2～4%硝酸水溶液、5～10%クロム酸水溶液、9～15%硼酸水溶液などを用いることが知られているが、工業的には10～20%硫酸水溶液が主に使用されており、陽極酸化処理の陽極酸化処理液として10～20%硫酸水溶液を使用した場合の陽極酸化処理条件は、電解温度：20～30℃、電流密度：1～2A/dm²、電圧：10～20V、処理時間：10～20分で行われることも知られている。

【0004】これら条件で陽極酸化処理して得られた陽極酸化皮膜の厚さは、通常、平均厚さで5～30 μ mであるが、この陽極酸化皮膜は多孔質層およびバリアー層からなり、バリアー層の厚さは8～28nmを有し、その外面に空孔を有する多孔質層が形成されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】近年、食中毒の集団発生などの問題から抗菌性に優れた建材が求められているが通常のアルマイト材は抗菌性が無く、抗菌性に優れたアルマイト材が求められている。抗菌性建材は、一般に、建材の表面に抗菌剤を塗布し含浸させて製造されるが、通常のアルマイト材は封孔処理が施されているために抗菌剤を塗布して含浸させることは困難であり、封孔処理しない陽極酸化皮膜には空孔を有する多孔質層があって、封孔処理しないアルマイト材に直接抗菌剤を塗布すると、多孔質層に抗菌剤が一部含浸させることができるが、多孔質層の空孔は微細であって通常の封孔処理しないアルマイト材に直接抗菌剤を塗布しても抗菌剤が十分に含浸されず、十分な抗菌性を有するアルマイト材は得られない。

【0006】さらに、陽極酸化処理して封孔処理しない陽極酸化皮膜の多孔質層の空孔には陽極酸化処理で使用した陽極酸化処理液が含まれているところから、封孔処理しないアルマイト材に直接抗菌剤を塗布すると、空孔内の陽極酸化処理液の硫酸イオンが含浸した抗菌剤と反応し、抗菌剤が分解して十分な抗菌性を有するアルマイト材は得られない。

【0007】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、かかる課題を解決すべく研究を行った結果、(a)陽極酸化処理して厚さ：31～120 μ mの陽極酸化皮膜を形成した後、封孔処理せずに大気雰囲気中、温度：100～250℃、5～20分保持の条件でベーキング処理を行って陽極酸化皮膜の多孔質層の空孔に含まれる水分および硫酸イオンを除去し、その後ただちに空冷すると陽極酸化皮膜にクラックが発生し、このクラックを有する陽極酸化皮膜に抗菌剤を塗布すると、陽極酸化皮膜のクラックに抗菌剤が含浸すると同時に多孔質層の空孔に抗菌剤が含浸し、しかも硫酸イオンと抗菌剤とが反応して抗菌剤を分解することがなく、抗菌性に優れたアルマイト材を得ることができる、(b)陽極酸化皮膜は厚い方がクラックが発生しやすく、従って、陽極酸化皮膜の厚さを31～120 μ mにするが、厚さ：31～120 μ mの陽極酸化皮膜を得るには、15～25%とやや高い濃度の硫酸水溶液を陽極酸化処理液とし、電解温度：1～10℃、電流密度：2.1～8A/dm²、電圧：21～130Vの条件で行うことにより得られる、などの研究結果が得られたのである。

【0008】この発明は、かかる研究結果に基づいて成されたものであって、(1)クラックを有する厚さ：31～120 μ mの陽極酸化皮膜の多孔質層の空孔およびクラックに抗菌剤を含浸させてなる抗菌性に優れたアルマイト材、(2)アルミニウムまたはアルミニウム合金材を陽極酸化処理して多孔質層を有する厚さ：31～120 μ mの陽極酸化皮膜を形成し、この陽極酸化皮膜を有するアルミニウムまたはアルミニウム合金材を大気雰

囲気中、温度：100～250℃、5～20分保持の条件でベーキング処理を行うことにより陽極酸化皮膜の多孔質層の空孔に含まれる陽極酸化処理液を除去し、その後、ただちに空冷して陽極酸化皮膜にクラックを形成し、ついで陽極酸化皮膜の多孔質層の空孔およびクラックに抗菌剤を含浸させる抗菌性に優れたアルマイト材の製造方法、に特徴を有するものである。

【0009】この発明の抗菌性に優れたアルマイト材は、一層具体的には、下記のようにして製造される。まず、アルミニウムまたはアルミニウム合金材を用意し、このアルミニウムまたはアルミニウム合金材を、陽極酸化処理液：15～25%の硫酸水溶液、液温：1～10℃、電圧：21～130V、電流密度：2.1～8A/dm²の条件で陽極酸化処理して多孔質層を有する陽極酸化皮膜を形成し、この陽極酸化処理したアルミニウムまたはアルミニウム合金材を封孔処理せずに大気雰囲気中、温度：100～250℃、5～20分保持の条件でベーキング処理を行うことにより陽極酸化皮膜の多孔質層の空孔に含まれる陽極酸化処理液を除去し、その後、ただちに空冷して陽極酸化皮膜にクラックを形成し、ついで抗菌剤を塗布することにより陽極酸化皮膜の多孔質層の空孔に抗菌剤を含浸させ、抗菌性に優れたアルマイト材を製造する。

【0010】従って、この発明は、(3)アルミニウムまたはアルミニウム合金材を陽極酸化処理液：15～25%の硫酸水溶液、液温：1～10℃、電圧：20～130V、電流密度：2.1～8A/dm²の条件で陽極酸化処理し、この陽極酸化処理したアルミニウムまたはアルミニウム合金材を封孔処理せずに大気雰囲気中、温度：100～250℃、5～20分保持の条件でベーキング処理を行い、その後ただちに空冷し、ついで抗菌剤を塗布する抗菌性に優れたアルマイト材の製造方法、に特徴を有するものである。

【0011】この発明の抗菌性に優れたアルマイト材およびその製造方法において、前記のごとく数値を限定した理由を説明する。

A. 陽極酸化皮膜の膜厚(31～120μm)

陽極酸化皮膜の膜厚が31μmより薄いと腐食環境下での十分な耐食性が得られないとともに31μmより薄いと加熱により微細なクラックが発生しにくく、抗菌剤の含浸が不十分となるので好ましくなく、一方、陽極酸化皮膜の膜厚が120μmを越えると、陽極酸化皮膜の形成時間が極めて長くなるところからコストに問題が生じるので好ましくない。従って、この発明の陽極酸化皮膜の膜厚は31～120μmに定めた。この発明の陽極酸化皮膜の膜厚の一層好ましい範囲は35～120μmであり、さらに一層好ましい範囲は40～100μmである。

【0012】B. ベーキング処理条件(温度：100～250℃、5～20分保持)

ベーキング処理は、陽極酸化処理したアルミニウムまたはアルミニウム合金材を封孔処理せずに大気雰囲気中で加熱し、陽極酸化皮膜の多孔質層の空孔の水分および硫酸イオンを除去すると共に、続く冷却による皮膜にクラックを発生させるために行うが、ベーキング温度が100℃より低くかつ保持時間が5分よりも短いと、多孔質層の空孔の水分および硫酸イオンの除去が不十分となると共にクラックの発生量が少ないので好ましくなく、一方、ベーキング温度が250℃より高くかつ保持時間が20分よりも長いと材料の軟化および変形などの問題が生じるので好ましくない。従って、ベーキング処理条件は温度：100～250℃、保持時間：5～20分に定めた。ベーキング処理条件の一層好ましい範囲は、温度：180～220℃、保持時間：5～20分である。ベーキング処理した後は、大気中に放置されて空冷される。

【0013】C. 陽極酸化処理条件

(i) 陽極酸化処理液

陽極酸化処理液は硫酸水溶液を用いるのが最も好ましく、その濃度は通常よりもやや高め15～25%とすることが好ましい。陽極酸化処理液の温度は通常よりも低い1～10℃とする。陽極酸化処理液の温度を1～10℃に定めたのは、1℃よりも低いと氷結することがありまた1℃よりも低く保つことは冷却装置などを使用する必要があるところからコストがかかるので好ましくなく、一方、陽極酸化処理液の温度が10℃よりも高いと膜厚が厚くなりにくくすると共に焼けなどの表面欠陥が生じやすいので好ましくなく、さらに、陽極酸化処理液の温度を1～10℃に設定することで400HVの硬い皮膜が得られ、続くベーキング処理により表面に微細なクラックが発生しやすくなるなどの理由によるものである。陽極酸化処理液の温度の一層好ましい範囲は3～8℃である。

【0014】(ii) 通電条件

電流密度は通常よりも高い2.1～8A/dm²に設定し、皮膜の形成速度を増すと共に、空孔の径を大きく生成させ、抗菌剤を十分に含浸させると共に、さらに電流と対応して電圧を通常よりも高い21～130Vに設定してアルミニウム材と多孔質層の間に存在するバリアー層の厚さを16～180nm(好ましくは、29～180nm)の範囲とし、封孔処理しないアルミニウムまたはアルミニウム合金材の耐食性を向上させる。

【0015】D. 抗菌剤

この発明の抗菌性に優れたアルマイト材およびその製造方法で使用する抗菌剤は、その種類を限定する必要はないが、特に人体に対する有害性の低いものが好ましく、サイアベンダゾール、プレブントール4A、バイナジンなどが特に好ましい。これら抗菌剤はいずれも水に解けにくいところから、アルコール、ベンゼン、MEK、メチレンクロライドなどの有機溶剤に溶解させて塗布す

る。塗布は1回だけでなく2～3回繰り返して塗布することが好ましい。塗布後50～80℃で乾燥する。

【0016】

【発明の実施の形態】JIS 1050およびA1-3.0Si合金のアルミニウム合金板を弱アルカリ性の脱脂剤で50℃、3分間の処理を行ったのち、水洗を3分行い、ついで50℃の10%NaOH水溶液に3分間浸漬することによりエッチング処理し、さらに、水洗を3分行ったのち、15%硝酸水溶液に3分間浸漬することにより中和処理を1分間行い、ついで水洗を3分行うことにより前処理を行った。

【0017】この前処理したJIS 1050およびA1-3.0Si合金のアルミニウム合金板を表1に示さ

れる濃度の硫酸水溶液の陽極酸化処理液を用い、表1に示される条件で陽極酸化処理することにより表1に示される厚さの陽極酸化皮膜を有するアルマイト材を作製した。ついでこのアルマイト材を封孔処理することなく表1に示される条件でベーキング処理したのち、ただちに空冷してクラックを形成し、ついで表1に示される抗菌剤を塗布しまたは塗布せずに、本発明抗菌性アルマイト材（本発明アルマイト材という）1～10および比較抗菌性アルマイト材（比較アルマイト材という）1～2を作製した。

【0018】

【表1】

アルマイト材	陽極酸化処理条件						陽極酸化 皮膜の厚さ (μm)	ベーキング条件		抗菌剤の種類
	陽極酸化処理液		電流密度 (A/dm^2)	電圧 (V)	処理時間 (分)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)		保持時間 (分)		
1	15	3	3	31	40	32	200	5	サイアベンダゾール	
2	15	3	3	35	85	60	200	5	サイアベンダゾール	
3	15	5	3	35	50	35	200	5	サイアベンダゾール	
4	15	5	3	40	55	40	200	5	サイアベンダゾール	
5	15	5	3	41	70	50	180	10	プレバントール4A	
6	20	3	5	40	70	80	180	10	プレバントール4A	
7	20	3	5	42	85	100	180	10	バイナジン	
8	20	3	5	45	100	120	180	10	バイナジン	
9	20	3	3	65	70	40	200	5	サイアベンダゾール	
10	20	3	3	70	110	60	200	5	サイアベンダゾール	
1	15	16	1	16	40	12	-	-	-	
2	15	3	3	30	40	30	80	3	サイアベンダゾール	

※本発明1～8および比較1～2はA1050を、本発明9～10はA1-3.0Siを使用

【0019】得られた本発明アルマイト材1～10および比較アルマイト材1～2に大腸菌を塗布し、大腸菌塗布直後、24時間経過後および48時間経過後のアルマ

イト材1cm²当たり的大腸菌の数を測定する抗菌性の評価試験を行い、その結果を表2に示した。

【0020】さらに、JIS H8681に規定される

腐食試験を行い、24時間の腐食試験で腐食を生じた場合を×とし、腐食が観察されないものを○として表2に示した。

【0021】
【表2】

アルマイト材		大腸菌塗布直後の菌数 (個/cm ²)	大腸菌塗布24時間経過後の菌数 (個/cm ²)	大腸菌塗布48時間経過後の菌数 (個/cm ²)	24時間経過後 の耐食性評価
本 発 明	1	3.0×10^5	<10	<10	○
	2	3.1×10^5	<10	<10	○
	3	3.1×10^5	<10	<10	○
	4	3.0×10^5	<10	<10	○
	5	3.2×10^5	<10	<10	○
	6	3.1×10^5	<10	<10	○
	7	3.1×10^5	<10	<10	○
	8	3.0×10^5	<10	<10	○
	9	3.0×10^5	<10	<10	○
	10	3.0×10^5	<10	<10	○
比 較	1	3.2×10^5	5.5×10^6	5.9×10^6	×
	2	3.1×10^5	5.1×10^4	5.3×10^4	×

○：腐食なし ×：腐食あり

【0022】

【発明の効果】表1～表2に示される結果から、本発明アルマイト材1～10は48時間経過後の単位面積当たりの大腸菌の数は激減しており、さらに腐食環境下における耐食性にも優れ、抗菌性に優れたアルマイト材を提

供できることが分かる。しかし、抗菌剤を塗布しない比較アルマイト材1は大腸菌の数は増加しており、ベーキング温度が低い比較アルマイト材2は抗菌性を有するものの大腸菌の数は微減しており、十分な抗菌性を有しないことが分かる。